

(19)



(11)

EP 2 735 375 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.05.2014 Patentblatt 2014/22

(51) Int Cl.:
B05C 5/02 (2006.01) **B29C 44/46** (2006.01)
B29C 31/04 (2006.01) **B29C 47/14** (2006.01)
B29C 47/70 (2006.01) **C09D 175/08** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14152154.2**

(22) Anmeldetag: **15.12.2008**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **17.12.2007 EP 07150059**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
08861397.1 / 2 234 732

(71) Anmelder: **BASF SE
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Schön, Lars**
48151 Münster (DE)

- **Fabisiak, Roland**
49448 Brockum (DE)
- **Hensiek, Rainer**
49328 Melle (DE)
- **Huntemann, Peter**
49448 Stemshorn (DE)
- **Viereck, Rüdiger**
49448 Quernheim (DE)
- **Thomas, Maria**
49439 Mühlen (DE)
- **Schaper, Bernd**
49356 Diepholz (DE)

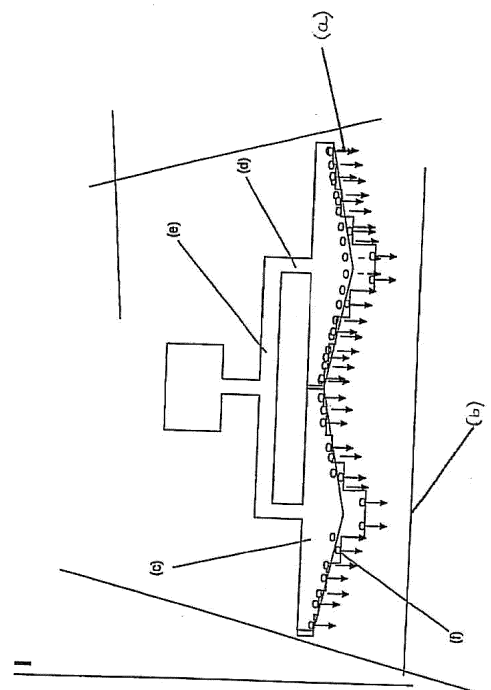
Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 22-01-2014 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen auf der Basis von Schaumstoffen auf Isocyanatbasis**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verwendung von Rohren (c) für den Auftrag von flüssigen Ausgangsmaterialien für Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis (a) auf eine sich kontinuierlich bewegende Deckschicht (b) bei der Herstellung von Verbundkörpern, wobei die Rohre Öffnungen (f) mit einem Durchmesser und einer Länge aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Öffnungen (f) über die Länge der Rohre (c) unterschiedlich ist.

Figur 1

**EP 2 735 375 A1**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbundelementen aus mindestens einer Deckschicht und einem schaubildenden Reaktionsgemisch, welches über mindestens ein feststehendes, mit Öffnungen versehenes Rohr auf die untere Deckschicht aufgetragen wird.

[0002] Die Herstellung von Verbundelementen aus insbesondere metallischen Deckschichten und einem Kern aus Schaumstoffen auf Isocyanatbasis, zumeist Polyurethan-(PUR) oder Polyisocyanurat-(PIR) Schaumstoffen, häufig auch als Sandwichelemente bezeichnet, auf kontinuierlich arbeitenden Doppelbandanlagen wird gegenwärtig in großem Umfang praktiziert. Neben Sandwichelementen zur Kühlhausisolierung gewinnen Elemente zur Gestaltung von Fassaden verschiedenster Gebäude immer mehr an Bedeutung. Als Deckschichten werden dabei neben beschichteten Stahlblechen auch Edelstahl-, Kupfer- oder Aluminiumbleche eingesetzt. Insbesondere bei den Fassadenelementen spielt die Oberflächenstruktur der Schaumgrenze zur Deckschicht eine entscheidende Rolle. Aus verschiedensten Gründen kommt es bei der Herstellung der Sandwichelemente oftmals zu unerwünschten Lufteinschlüssen zwischen der unteren Deckschicht und dem Schaumstoff auf Isocyanatbasis, sogenannten Lunkern. Diese Lufteinschlüsse zwischen Blech und Schaumstoff können besonders bei starken Temperaturwechseln und dunklen Farbtönen der Deckschicht in der Anwendung als Fassadenelement zu Ausbeulungen des Bleches führen und die Fassade unansehnlich machen.

[0003] Weiterhin wird die Haftung zwischen Isolierschaum und unterer Deckschicht vermindert. Oftmals ist es so, dass bei Sandwichelementen die untere Deckschicht die schlechteste Haftung, bestimmt beim Zugversuch, aufweist. Weiterhin ist bei den üblichen mittels Sandwichelementen erstellten Konstruktionen die Blechunterseite die Außenseite der Fassade, sodass sie extremen Bedingungen wie Temperatur und Sogwirkungen ausgesetzt ist und deswegen stärker belastet wird als die Oberseite des Sandwichelementes, was zur Schaumablösung vom Blech und somit ebenfalls zu Ausbeulungen führen kann.

[0004] Demzufolge ist es erforderlich, ein Verfahren zu finden, welches die Lunkerbildung an der Oberfläche der Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis nachhaltig minimiert oder ganz vermeidet und auch bei widrigen äußeren Umständen des Produktionsverfahrens funktioniert. Das Verfahren soll kontinuierlich oder diskontinuierlich eingesetzt werden können. Eine diskontinuierliche Arbeitsweise kann zum Beispiel bei Anfahrvorgängen des Doppelbandes und bei mittels diskontinuierlich arbeitenden Pressen hergestellten Verbundelementen in Frage kommen. Eine kontinuierliche Anwendung erfolgt beim Einsatz von Doppelbandanlagen.

[0005] Das Reaktionsgemisch wird beim Doppelbandverfahren nach dem Stand der Technik maschinell mit Hoch- oder Niederdrucktechnik hergestellt und mittels oszillierenden Gießharken auf die untere Deckschicht aufgetragen. Dabei steht die Harke in Bandlaufrichtung und oszilliert über die Elementbreite. Nachteilig dieser Auftragungsart ist, dass bei einer erforderlichen Doppelüberlappung auf bereits aufgetragenes Reaktionsgemisch neues Material aufgetragen wird, so dass ein Gemisch mit unterschiedlichen Reaktionszuständen vorliegt. Letzteres führt dazu, dass die daraus resultierende Schaumoberfläche nicht gleichmäßig aufsteigt und als Folge beim Zuführen der oberen Deckschicht Luft mit eingeschlossen wird. Dieser Nachteil ist umso deutlicher je geringer die Zeit zwischen dem Reaktionsgemisch-auftrag und dem Start der Schäumreaktion ist. Die Geschwindigkeit des kontinuierlich arbeitenden Doppelbandes wird durch die maximal mögliche Oszillationsgeschwindigkeit des Mischkopfes begrenzt. Zusätzlich wirkt sich nachteilig aus, dass mit zunehmender Oszillation mehr Reaktionsgemisch im Randbereich und weniger im Mittenbereich der Deckschicht aufgetragen wird.

[0006] Im alternativen Schnellläuferverfahren wird das Reaktionsgemisch über einen Mehrfingerauftrag auf die untere Deckschicht aufgebracht, wobei ebenfalls Luftblasen im Reaktionsgemisch eingeschlossen werden und sich somit ebenfalls nur Lunker behaftete Oberflächen herstellen lassen. Zusätzlich muss das Reaktionsgemisch bei dieser Art des Auftrags über größere Bereiche seitlich "verfließen", so dass vor allem in den äußersten Bereichen, bevor die einzelnen Stränge des Mehrfingerauftrags ineinander laufen, größere Lunkerzonen auf der unteren und oberen Deckschicht entstehen. Weiterhin ist in dem Bereich, in welchem die Stränge des Mehrfingerauftrags ineinander fließen, häufig eine Riefe, zumindest jedoch eine Schaumstörung zu erkennen.

[0007] Zur Behebung dieser Mängel wird in DE 197 41 523 vorgeschlagen, nach dem Auftrag der flüssigen Reaktionsmischung für den Hartschaumstoff auf die Deckschicht die noch fließfähige Schaummischung mit Blasluft zu beaufschlagen. Dadurch soll die Oberfläche der Reaktionsmischung geglättet und der Einschluss von Luftblasen reduziert werden. Nachteilig ist hierbei zum einen, dass die Beaufschlagung mit der Luft einen zusätzlichen Verfahrensschritt bedeutet. Außerdem kann es durch die Blasluft zur Ausbildung einer Anhäufung der Reaktionsmischung kommen, die ebenfalls eine unregelmäßige Oberfläche hervorruft.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Auftragsverfahren für ein Reaktionsgemisch eines Hartschaumstoffes auf Isocyanatbasis, insbesondere ein PUR- oder PIR-System, auf ein horizontales Blech oder eine andere flexible oder starre Deckschicht zu finden, die in horizontaler Richtung kontinuierlich transportiert wird, wie es für die Herstellung von Sandwichelementen mit einem kontinuierlich arbeitenden Doppelband üblich ist. Dabei sollte es zu einer gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Oberflächenstruktur des Schaums an der unteren Deckschicht, und insbesondere zu einer Vermeidung von Lunkern, kommen. Weiterhin sollte das Verfahren zu einer besseren Haftung

zwischen Deckschicht und Hartschaum führen. Insbesondere sollte die Oberfläche des aufgetragenen Schaums gleichmäßig sein. Das Verfahren sollte vor allem für schnell startende Systeme geeignet sein, wobei die oben aufgeführten Nachteile des Mehrfingerauftrags und des oszillierenden Harken-Auftrags vermieden werden sollten.

[0009] Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden, indem das Reaktionsgemisch mittels mindestens eines feststehenden, parallel und rechtwinklig zur Bewegungsrichtung zur Deckschicht b) angebrachten, mit Bohrungen versehenen Rohres c), im folgenden auch als Gießharke bezeichnet, auf die untere Deckschicht b) aufgetragen wird.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, bestehend aus mindestens einer Deckschicht b) und einem Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a), wobei die Deckschicht b) kontinuierlich bewegt wird und das Ausgangsmaterial für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) auf die Deckschicht b) aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Auftrag des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) mittels mindestens einem feststehenden, parallel zur Deckschichtenebene und rechtwinklig zur Bewegungsrichtung zur Deckschicht b) angebrachten, mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) erfolgt.

[0011] Die Begriffe Löcher und Bohrungen können im Folgenden synonym verwendet werden.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Vorrichtung zum Auftrag von flüssigen Reaktionsgemischen auf eine Deckschicht b) und wobei die Deckschicht b) kontinuierlich bewegt wird und das Ausgangsmaterial für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) auf die Deckschicht b) aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Auftrag des flüssigen Reaktionsgemisches auf die Deckschicht b) mittels mindestens zwei nebeneinander angeordneter, feststehender, parallel zur Deckschichtenebene und rechtwinklig zur Bewegungsrichtung der Deckschicht b) angebrachten, mit Öffnungen f) versehener Rohre c) erfolgt.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mindestens zwei mit Öffnungen f) versehene Rohre c) insbesondere so angeordnet, dass sie eine gerade Linie bilden. Vorzugsweise werden 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 bis 3 und insbesondere 2 Rohre c) verwendet.

[0014] Die erfindungsgemäße Gießharke besitzt, wie beschrieben, eine rohrähnliche Form, mit Löchern an der Unterseite, verteilt über die gesamte Länge, und der Zufuhr des Reaktionsgemisches entweder an einem Ende der Rohre c) oder vorzugsweise in deren Mitte sitzend. Bei Verwendung mehrerer Rohre c) wird die Zuführung vorzugsweise bei allen Rohren c) in der gleichen Weise vorgenommen.

[0015] Die Rohre c) beziehungsweise die nebeneinander angeordneten Rohre c) zusammen können eine Länge haben, die gleich der Breite der Deckschicht b) ist. Vorzugsweise ist die Länge des Rohres c) geringer als die Breite der Deckschicht b), um sicherzustellen, dass die Reaktionsmischung nicht teilweise neben die Deckschicht b) aufgetragen wird. Dabei ist die Gießharke mittig über der Deckschicht b) angeordnet. Vorzugsweise bedeckt die Gießharke mindestens 70 % der Breite der Deckschicht b). Bei einer Breite der Deckschicht b) von 1,20 m, wie sie bei Sandwich-Elementen üblich ist, wäre in diesem Fall auf jeder Seite eine Breite von 25 cm nicht von der Gießharke bedeckt. Vorzugsweise bedecken die Gießharke beziehungsweise die nebeneinander angeordneten Gießharken mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 80 %, und insbesondere mindestens 95 % der Breite der Deckschicht b).

[0016] Die Harke ist üblicherweise in einer Höhe zur unteren Deckschicht b) von 5 bis 30 cm, bevorzugt 10 bis 30 cm, und insbesondere 15 bis 25 cm, angebracht.

[0017] Die Anzahl der Öffnungen f) entlang der Harke beträgt je nach Harkenlänge mindestens 2, bevorzugt mindestens 6, besonders bevorzugt 10 bis 50, und insbesondere 20 bis 40. Vorzugsweise ist die Anzahl der Löcher eine gerade Zahl.

[0018] Die Durchmesser der Öffnungen f) liegen im Bereich von 0,5 bis 10 mm, bevorzugt 1,0 mm bis 4 mm. Die Abständen der Öffnungen f) voneinander betragen vorzugsweise 5-200 mm, besonders bevorzugt 5 bis 60 mm, und insbesondere 10 bis 30 mm. Vorzugsweise ist der Abstand und der Durchmesser über die gesamte Länge des Rohres c) gleich.

[0019] Das Rohr c) hat einen Innendurchmesser von 0,2 bis 5 cm, bevorzugt 0,3 bis 2,5 cm und insbesondere 0,2 bis 2 cm.

[0020] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Länge der Öffnungen f) über die Länge des Rohres c) unterschiedlich. Unter der Länge der Öffnungen f) ist die Entfernung zu verstehen, die das Gemisch a) vom Inneren des Rohres c) bis zum Austritt aus dem Rohr c) zurücklegen muss. Dies kann auf unterschiedliche Weise geschehen. Zum einen kann der Innendurchmesser des Rohres c) verändert werden. Dies ist nicht bevorzugt, da derartige Bauteile schwierig herzustellen und zu säubern sind.

[0021] Vorzugsweise wird die Länge der Öffnungen f) verändert, indem an der Unterseite des Rohres c) ein Metallteil so angebracht wird, dass die Länge der Bohrungen in der gewünschten Weise verändert wird. Durch diese Maßnahme wird faktisch die Wandstärke des Rohres c) geändert. Die Lochlängen, betrachtet von dem Ort der Zuführung des Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) bis zum Ende, verringern sich nicht linear, sondern exponentiell. Üblicherweise erfolgt die Verlängerung der Öffnungen f) dergestalt, dass die Länge von der Zuführung des Gemisches a) zu den Enden des Rohres c) hin abnimmt. Das heißt, dass bei der Zuführung des Gemisches a) in der Mitte des Rohres c) die Länge der Öffnungen f) zu den Rändern hin abnimmt. Bei der Zuführung des Gemisches a) am Rand des Rohres c) nimmt die Länge der Öffnungen f) von der Seite, in der die Zuführung erfolgt, zur anderen Seite hin ab.

[0022] Die Länge der Öffnungen f) ist dabei vorzugsweise so zu wählen, dass das Verhältnis der Länge der Öffnungen f) vom Rand zur Mitte für jedes Rohr c) zwischen 1,1 und 10 beträgt. Besonders bevorzugt liegt das Verhältnis zwischen 2,5 und 10, insbesondere zwischen 5 und 10

[0023] Wenn mehrere Rohre c) verwendet werden, wird die Variation der Länge der Öffnungen f) für alle Rohre c) gleich ausgestaltet.

[0024] Jedes der mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) ist mit einer Mischeinrichtung für die Mischung der Komponenten des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) verbunden. Dies erfolgt üblicherweise mittels einer dazwischen liegenden Zuführung d) und e). Diese ist als Rohr ausgestaltet, im Falle der Verwendung von mehreren Rohren c) ist jedes mit der Zuführung verbunden. Dies kann durch ein Rohr geschehen, von dem wiederum Verbindungsrohre zu den Rohren c) ausgehen. Figur 1 zeigt eine solche Vorrichtung mit zwei Rohren c).

[0025] Der Durchmesser der Zuführungen d) ist vorzugsweise konstant. Er beträgt vorzugsweise 4 bis 30 mm, besonders bevorzugt 6 bis 22 mm.

[0026] Das erfindungsgemäße Verfahren ist geeignet für alle Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis, wie Polyurethan(PU)-Schäume, und Schäume mit Urethan- und Isocyanatgruppen, im Folgenden auch als PUR/PIR-Schäume oder nur als PIR-Schäume bezeichnet. Für viele Anwendungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbundkörper wird als Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) bevorzugt ein PIR-Schaum eingesetzt.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so ausgestaltet, dass die Menge des auf die Deckschicht b) aufgetragenen flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) zwischen 2 kg/min und 100 kg/min, bevorzugt zwischen 8 kg/min und 60 kg/min, beträgt.

[0028] Die Viskosität des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) liegt vorzugsweise bei 25 °C zwischen 50 mPa*s und 2000 mPa*s, besonders bevorzugt zwischen 100 mPa*s und 1000 mPa*s.

[0029] Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren für Schaumstoffe mit einer geringen Startzeit des Systems. Die Startzeit der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Systeme liegt vorzugsweise unter 15s, bevorzugt unter 12s, besonders bevorzugt unter 10s und insbesondere unter 8s bei einer Abbindezeit des Systems zwischen 20 - 60 s. Unter Startzeit versteht man die Zeit zwischen dem Mischen der Polyol- und der Isocyanatkomponente und dem Start der Urethanreaktion. Unter der Abbindezeit wird die Zeit vom Vermischen der Ausgangskomponenten der Schaumstoffe bis zu dem Zeitpunkt verstanden, an dem das Reaktionsprodukt nicht mehr fließfähig ist. Die Abbindezeit wird je nach produzierter Elementdicke sowie Doppelbandgeschwindigkeit angepasst.

[0030] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zwischen die Deckschicht b) und den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) ein Haftvermittler aufgebracht werden. Als Haftvermittler können die aus dem Stand der Technik bekannten Haftvermittler eingesetzt werden. Insbesondere werden Polyurethane eingesetzt, wobei sowohl reaktive Ein- als auch reaktive Zwei-Komponenten-Systeme verwendet werden können.

[0031] Der Auftrag des Haftvermittlers erfolgt in Bewegungsrichtung der Deckschicht b) vor dem mit Bohrungen versehenen Rohr c). Der Abstand zwischen dem Aufbringen des Haftvermittlers und dem Aufbringen der Ausgangskomponenten für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) ist dabei so zu wählen, dass der Haftvermittler beim Aufbringen der Ausgangskomponenten für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) noch nicht vollständig ausreagiert ist.

[0032] Der Haftvermittler kann durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Aufsprühen, auf die Deckschicht b) aufgebracht werden. Vorzugsweise wird der Haftvermittler mittels einer rotierenden flachen Scheibe, die in der Waagerechten oder in einer geringen Abweichung von der Waagerechten von bis zu 15°, vorzugsweise parallel zu der Deckschicht b) angebracht ist, auf die Deckschicht b) aufgebracht. Die Scheibe kann im einfachsten Falle kreisrund oder elliptisch und eben sein. Vorzugsweise ist die Scheibe gezackt oder sternförmig ausgestaltet, wobei die Spitzen des Sterns nach oben gebogen sein können.

[0033] Die Scheibe kann vollkommen flach oder an der Seite nach oben abgerundet oder abgekantet sein. Bevorzugt wird eine an den Seiten nach oben abgerundete oder abgekantete Scheibe eingesetzt. In die Abkantung werden Löcher eingebracht, um den Austrag des Haftvermittlers zu gewährleisten. Durchmesser und Anzahl der Löcher werden so aufeinander abgestimmt, dass ein möglichst gleichmäßiger feinverteilter Auftrag des Haftvermittlers auf die unterliegende Deckschicht b) möglich ist, sämtliches auf die Scheibe aufgebrachtes Material ausgetragen werden kann, und der Wartungsaufwand der Scheibe minimal ist.

[0034] In einer Ausführungsform ist die Scheibe kaskadenartig gestaltet. Dabei sind die Kaskaden von der Rotationsachse nach außen hin ansteigend angeordnet. An den Übergängen von einer zur benachbarten Kaskade können Löcher in der Scheibe angebracht sein, so dass ein Teil des Haftvermittlers an diesen Kaskadenübergängen auf die untere Deckschicht b) ausgetragen werden kann. Solch eine kaskadenartig gestaltete Scheibe sorgt für einen besonders gleichmäßigen Auftrag des Haftvermittlers auf die darunter befindliche Deckschicht b). Der Auftrag des Haftvermittlers auf die Scheibe erfolgt möglichst nah an der Rotationsachse. Überraschend wurde dabei gefunden, dass der Haftvermittler besonders gleichmäßig auf die untere Deckschicht b) verteilt wird, wenn der Auftragspunkt des Haftvermittlers parallel zur Produktionsrichtung exakt vor bzw. hinter der Rotationsachse liegt.

[0035] Die Scheibe weist, abhängig von der Breite der Deckschicht b), einen Durchmesser zwischen 0,05 bis 0,3 m, bevorzugt 0,1 bis 0,25 m, besonders bevorzugt 0,12 bis 0,22 m bezogen auf die lange Seite, auf. Sie ist in einer Höhe

von 0,02 bis 0,2 m, bevorzugt 0,03 bis 0,18 m, besonders bevorzugt 0,03 bis 0,15 m über der zu benetzenden Deckschicht b) angebracht.

[0036] Es kann eine Scheibe mit 2 bis 4, bevorzugt 2 bis 3, besonders bevorzugt 2 Kaskaden eingesetzt werden.

[0037] Eine derartige Auftragsvorrichtung für den Haftvermittler ist beispielsweise in WO 2006/029786 beschrieben.

[0038] Das erfindungsgemäße Verfahren und die beschriebene Vorrichtung sind insbesondere geeignet für Systeme mit physikalischen Treibmitteln, insbesondere Pentanen. Weiterhin ist das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt für die Herstellung von Verbundelementen mit starren Deckschichten geeignet.

[0039] Als Deckschicht b) können flexible oder starre, bevorzugt starre Deckschichten, wie Gipskartonplatten, Glasfliese, Aluminiumfolien, Aluminium- Kupfer- oder Stahlbleche, bevorzugt Aluminiumfolien, Aluminium- oder Stahlbleche, besonders bevorzugt Stahlbleche verwendet werden. Die Stahlbleche können beschichtet oder unbeschichtet sein. Die Stahlbleche können vorbehandelt werden, beispielsweise mit Corona-, Lichtbogen-, Plasmabehandlung oder anderen üblichen Methoden.

[0040] Die Deckschicht b) wird vorzugsweise mit einer konstanten Geschwindigkeit von 1 bis 60 m/min, bevorzugt 2 bis 150 m/min, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 m/min und insbesondere 2,5 bis 20 m/min transportiert. Dabei befindet sich die Deckschicht b) zumindest ab dem Auftrag des Schaumsystems b), vorzugsweise während der gesamten Zeitdauer ab dem Aufbringen des Haftvermittlers in einer waagerechten Position.

[0041] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden dabei bei der Verwendung von Blechen und Folien als Deckschichten nacheinander die Deckschichten von einer Rolle abgecoilt, gegebenenfalls profiliert, erwärmt, gegebenenfalls vorbehandelt, um die Beschäumbarkeit mit Polyurethan zu erhöhen, optional der Haftvermittler aufgetragen, mit dem Ausgangsmaterial für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) mittels der erfindungsgemäßen stehenden Harke beschäumt, im Doppelband ausgehärtet und letztlich auf die gewünschte Länge zugeschnitten.

[0042] Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis a) werden auf übliche und bekannte Weise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in Anwesenheit von Treibmitteln, Katalysatoren und üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen hergestellt. Zu den eingesetzten Ausgangsstoffen ist im einzelnen folgendes zu sagen.

[0043] Als organische Polyisocyanate kommen alle bekannten organischen Di- und Polyisocyanate in Betracht, vorzugsweise aromatische mehrwertige Isocyanate.

[0044] Im einzelnen seien beispielhaft genannt 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylendiisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

[0045] Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Uretdion-, Carbamat-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Allophanat- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Die modifizierten Polyisocyanate können gegebenenfalls miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat gemischt werden.

[0046] Daneben können auch Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Isocyanaten mit mehrwertigen Polyolen, sowie deren Mischungen mit anderen Di- und Polyisocyanaten Verwendung finden.

[0047] Besonders bewährt hat sich als organisches Polyisocyanat Roh-MDI, insbesondere mit einem NCO-Gehalt von 29 bis 33 Gew.-% und einer Viskosität bei 25°C im Bereich von 150 bis 1000 mPas.

[0048] Als Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen kommen solche in Betracht, die mindestens zwei reaktive Gruppen, ausgewählt aus OH-Gruppen, SH-Gruppen, NH-Gruppen, NH₂-Gruppen und CHAciden Gruppen, tragen, bevorzugt OH-Gruppen, und insbesondere Polyetheralkohole und/oder Polyesteralkohole mit OH-Zahlen im Bereich von 25 bis 800 mg KOH/g zum Einsatz.

[0049] Die eingesetzten Polyesteralkohole werden zumeist durch Kondensation von mehrfunktionellen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit mehrfunktionellen Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und vorzugsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren, hergestellt.

[0050] Die eingesetzten Polyesterole haben zumeist eine Funktionalität von 1,5 - 4.

[0051] Insbesondere kommen Polyetherpolyole, die nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation von Alkylenoxiden an H-funktionellen Startsubstanzen in Gegenwart von Katalysatoren, vorzugsweise Alkalihydroxiden oder Doppelmetallcyanidkatalysatoren (DMC-Katalysatoren), hergestellt werden, zum Einsatz.

[0052] Als Alkylenoxide werden zumeist Ethylenoxid oder Propylenoxid, aber auch Tetrahydrofuran, verschiedene Butylenoxide, Styroloxid, vorzugsweise reines 1,2-Propylenoxid eingesetzt. Die Alkylenoxide können einzeln, alternie-

rend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.

[0053] Als Startsubstanzen kommen insbesondere Verbindungen mit mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxylgruppen oder mit mindestens zwei primären Aminogruppen im Molekül zum Einsatz.

[0054] Als Startsubstanzen mit mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 8 Hydroxylgruppen im Molekül werden vorzugsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckerverbindungen wie beispielsweise Glucose, Sorbit, Mannit und Saccharose, mehrwertige Phenole, Resole, wie z.B. oligomere Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd und Mannich-Kondensate aus Phenolen, Formaldehyd und Dialkanolaminen sowie Melamin eingesetzt.

[0055] Als Startsubstanzen mit mindestens zwei primären Aminogruppen im Molekül werden vorzugsweise aromatische Di- und/oder Polyamine, beispielsweise Phenylendiamine, 2,3-, 2,4-, 3,4- und 2,6-Toluyldiamin und 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diamino-diphenylmethan sowie aliphatische Di- und Polyamine, wie Ethylendiamin, eingesetzt.

[0056] Die Polyetherpolyole besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 8 und Hydroxylzahlen von vorzugsweise 25 mg KOH/g bis 800 mg KOH/g und insbesondere 150 mg KOH/g bis 570 mg KOH/g.

[0057] Zu den Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Wasserstoffatomen gehören auch die gegebenenfalls mitverwendeten Kettenverlängerer und Vernetzer. Zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften kann sich der Zusatz von difunktionellen Kettenverlängerungsmitteln, tri- und höherfunktionellen Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden vorzugsweise Alkanolamine und insbesondere Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten kleiner als 400, vorzugsweise 60 bis 300.

[0058] Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polyolkomponente, eingesetzt.

[0059] Die Herstellung der Hartschaumstoffe wird üblicherweise in Anwesenheit von Treibmitteln, Katalysatoren, Flammenschutzmitteln und Zellstabilisatoren sowie, falls erforderlich weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen durchgeführt.

[0060] Als Treibmittel können chemische Treibmittel wie Wasser und/oder Ameisensäure verwendet werden, die mit Isocyanatgruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid bzw. Kohlendioxid und Kohlenmonoxid reagieren. Bevorzugt können in Kombination mit oder vorzugsweise an Stelle von Wasser auch sogenannte physikalische Treibmittel eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um gegenüber den Einsatzkomponenten inerte Verbindungen, die zumeist bei Raumtemperatur flüssig sind und bei den Bedingungen der Urethanreaktion verdampfen. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt dieser Verbindungen unter 50°C. Zu den physikalischen Treibmitteln zählen auch Verbindungen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind und unter Druck in die Einsatzkomponenten eingebracht bzw. in ihnen gelöst werden, beispielsweise Kohlendioxid, niedrigsiedende Alkane und Fluoralkane.

[0061] Die Treibmittel werden zumeist ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Ameisensäure, Alkane und/oder Cycloalkane mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylether, Ester, Ketone, Acetale, Fluoralkane mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, und Tetraalkylsilane mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Tetramethylsilan.

[0062] Beispielhaft seien genannt Propan, n-Butan, iso- und Cyclobutan, n-, iso- und Cyclopentan, Cyclohexan, Dimethylether, Methylethylether, Methylbutylether, Ameisensäuremethylester, Aceton, sowie Fluoralkane, die in der Troposphäre abgebaut werden können und deshalb für die Ozonschicht unschädlich sind, wie Trifluormethan, Difluormethan, 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan, Difluorethan und Heptafluorpropan. Die genannten physikalischen Treibmittel können allein oder in beliebigen Kombinationen untereinander eingesetzt werden.

[0063] Besonders bevorzugt als Treibmittelmischung ist eine Mischung aus Ameisensäure, Wasser und Pentan.

[0064] Die Treibmittelkomponente wird üblicherweise in einer Menge von 1 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten Polyol, Treibmittel, Katalysatorsystem, und eventuell Schaumstabilisatoren, Flammenschutzmittel und sonstigen Zusatzstoffen, eingesetzt.

[0065] Die Polyurethan- oder Polyisocyanuratschaumstoffe enthalten üblicherweise Flammenschutzmittel. Vorzugsweise werden bromfreie Flammenschutzmittel eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Phosphoratom enthaltende Flammenschutzmittel, insbesondere werden Trischlorisopropylphosphat, Diethylethanphosphonat, Triethylphosphat und/oder Diphenylkresylphosphat eingesetzt.

[0066] Als Katalysatoren werden insbesondere Verbindungen eingesetzt, welche die Reaktion der Isocyanatgruppen mit den mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen stark beschleunigen. Solche Katalysatoren sind beispielsweise basische Amine, wie sekundäre aliphatische Amine, Imidazole, Amidine, Alkanolamine, Lewissäuren oder metallorganische Verbindungen, insbesondere solche auf Basis von Zinn. Auch Katalysatorsysteme, bestehend aus einer Mischung verschiedener Katalysatoren, können eingesetzt werden.

[0067] Falls in den Hartschaumstoff Isocyanuratgruppen eingebaut werden sollen, werden spezielle Katalysatoren benötigt. Als Isocyanurat-Katalysatoren werden üblicherweise Metallcarboxylate, insbesondere Kaliumacetat und dessen Lösungen, eingesetzt. Die Katalysatoren können, je nach Erfordernis, allein oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

[0068] Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe kommen die für diesen Zweck an sich bekannten Stoffe, beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Antioxidantien, Hy-

drolyseschutzmittel, Antistatika, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Mittel zum Einsatz.

[0069] Nähere Angaben über die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Ausgangsstoffe, Treibmittel, Katalysatoren sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, "Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag München, 1. Auflage, 1966, 2. Auflage, 1983 und 3. Auflage, 1993. Zur Herstellung der Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis a) werden die Polyisocyanate und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, dass der Isocyanatindex im Falle der Polyurethan-Schaumstoffe in einem Bereich zwischen 100 und 220, vorzugsweise zwischen 115 und 180, liegt.

[0070] Bei der Herstellung von Polyisocyanuratschäumen kann auch mit einem Index von > 180, im allgemeinen 180 bis 700, bevorzugt 200 bis 550, besonders bevorzugt 250 bis 500 und insbesondere 270 bis 400 gearbeitet werden.

[0071] Die Polyurethan-Hartschaumstoffe können diskontinuierlich oder kontinuierlich mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen hergestellt werden. Die Vermischung der Ausgangskomponenten kann mit Hilfe bekannter Mischvorrichtungen erfolgen.

[0072] Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen Hartschaumstoffe auf Isocyanatbasis a) nach dem Zweikomponenten-Verfahren hergestellt. Bei diesem Verfahren werden die Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen mit den Treibmitteln, den Katalysatoren sowie den weiteren Hilfs- und/oder Zusatzstoffen zu einer sogenannten Polyolkomponente vermischt und diese mit den Polyisocyanaten oder Mischungen aus den Polyisocyanaten und gegebenenfalls Treibmitteln, auch als Isocyanatkomponente bezeichnet, zur Umsetzung gebracht.

[0073] Die Ausgangskomponenten werden zumeist bei einer Temperatur von 15 bis 35°C, vorzugsweise von 20 bis 30°C gemischt. Das Reaktionsgemisch kann mit Hoch- oder Niederdruckdosiermaschinen vermischt werden.

[0074] Die Dichte der hergestellten Hartschaumstoffe beträgt vorzugsweise 10 bis 400 kg/m³, vorzugsweise 20 bis 200, insbesondere 30 bis 100 kg/m³.

[0075] Die Dicke der Verbundelemente liegt üblicherweise im Bereich zwischen 5 bis 250 mm.

[0076] Bevorzugte Ausführungsformen werden nachfolgend exemplarisch aufgezählt:

1. Verfahren zur Herstellung von Verbundkörpern, bestehend aus mindestens einer Deckschicht b) und einem Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a), wobei die Deckschicht b) kontinuierlich bewegt wird und das Ausgangsmaterial für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) auf die Deckschicht b) aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Auftrag des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) mittels mindestens einem feststehenden, parallel zur Deckschichtenebene und rechtwinklig zur Bewegungsrichtung zur Deckschicht b) angebrachten, mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) erfolgt.

2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei nebeneinander angeordnete Rohre c) verwendet werden.

3. Verfahren gemäß Ausführungsform 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) so angeordnet sind, dass sie eine gerade Linie bilden.

4. Verfahren gemäß Ausführungsform 2, dadurch gekennzeichnet, dass sich die mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) über mindestens 70 % der Breite der Deckschicht b) erstrecken wobei an den Rändern der Deckschicht b) je ein gleich breiter Bereich nicht von dem Rohr bedeckt ist.

5. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich die mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) über mindestens 80 % der Breite der Deckschicht b) erstrecken, wobei an den Rändern der Deckschicht b) je ein gleich breiter Bereich nicht von dem Rohr bedeckt ist.

6. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mit Öffnungen f) versehene Rohr c) in einer Höhe von 5 bis 30 cm oberhalb der Deckschicht b) angebracht ist.

7. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser des mit Öffnungen f) versehenen Rohres c) 0,2 bis 5 cm beträgt.

8. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Innendurchmesser des mit Öffnungen f) versehenen Rohres c) von der Mitte zu den Rändern des Rohres konstant bleibt

9. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohr so ausgestaltet ist, dass die Stärke der Wand des Rohres c) dort, wo die Öffnungen f) angebracht sind, von der Mitte des Rohres c) zu dessen

Enden hin abnimmt

10. Verfahren gemäß Ausführungsform 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohr so ausgestaltet ist, dass die Stärke der Wand des Rohres c) dort, wo die Öffnungen f) angebracht sind, bei Verwendung von mehreren Rohren c) bei allen Rohren c) gleich ausgestaltet sind.

11. Verfahren gemäß Ausführungsform 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohr c) so ausgestaltet ist, dass die Stärke der Wand des Rohres c) dort, wo die Öffnungen f) angebracht sind, von dem Ort der Zuführung des Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) zu deren Enden hin so abnimmt, dass das Verhältnis der Länge der Öffnungen f) zwischen dem Ort der Zuführung und dem Ende des Rohres c) für jedes Rohr zwischen 1,1 und 20 ist.

12. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Öffnungen f) bei nur einem Rohr c) von einer Außenseite zur anderen abnimmt, wenn das Ausgangsmaterial für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) von einer Seite in das Rohr c) zugeführt wird

13. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Ausgangsmaterial für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) von der Mitte eines jeden mit Öffnungen f) versehenen Rohres c) zugeführt wird.

14. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Ausgangsmaterial für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) am Rand eines jeden mit Öffnungen f) versehenen Rohres c) zugeführt wird.

15. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der Öffnungen f) 0,5 bis 10 mm beträgt.

16. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand der Öffnungen f) voneinander 5 bis 200 mm beträgt.

17. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der Öffnungen f) über die gesamte Länge des Rohres c) gleich ist.

18. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen den Öffnungen f) über die gesamte Länge des Rohres c) gleich ist

19. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der Öffnungen (f) des Rohres c) gerade ist.

20. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der Öffnungen (f) jedes Rohres c) ≥ 2 ist.

21. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Komponenten des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) in einer Mischeinrichtung erfolgt, die über Zuführungen d) und e) mit allen mit Öffnungen f) versehenen Rohren c) verbunden ist.

22. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass jedes der mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) mit genau einer Zuführung d) verbunden ist.

23. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass jedes der mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) mit einer Mischeinrichtung für die Mischung der Komponenten des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) verbunden ist.

24. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der Zuführungen d) konstant ist.

25. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuführungen d) einen Durchmesser von 4 bis 30 mm aufweisen.

26. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) Isocyanuratgruppen enthält.

27. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) bei 25 °C zwischen 50 mPa*s und 2000 mPa*s liegt.

28. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des auf die Deckschicht b) aufgetragenen flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) zwischen 2 kg/min und 100 kg/min beträgt.

29. Vorrichtung zum Auftrag von flüssigen Reaktionsgemischen auf eine Deckschicht b) und wobei die Deckschicht b) kontinuierlich bewegt wird und das Ausgangsmaterial für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) auf die Deckschicht b) aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Auftrag des flüssigen Reaktionsgemisches auf die Deckschicht b) mittels mindestens zwei nebeneinander angeordneter, feststehender, parallel zur Deckschichtenebene und rechtwinklig zur Bewegungsrichtung der Deckschicht b) angebrachten, mit Öffnungen f) versehener Rohre c) erfolgt.

[0077] In Figur 1 ist die erfindungsgemäße Vorrichtung mit zwei Rohren c) dargestellt.

[0078] Die Erfindung soll an den nachfolgenden Beispielen näher beschrieben werden.

Beispiele:

A) Zusammensetzung eines PUR-Systems

Polyol-Komponente (A-Komponente)

[0079]

44 Teile	Polyetherol 1 bestehend aus Propylenoxid und einem aminischen Starter, Funktionalität 4, Hydroxylzahl 400 mg KOH/g
26 Teil	Polyetherol 2 bestehend aus Propylenoxid und Saccharose als Starter, OHZ 400 mg KOH/g
5 Teile	Polyetherol 3 bestehend aus Propylenoxid und Trimethylolpropan als Starter, OHZ 200 mg KOH/g
20 Teile	Flammschutzmittel 1 Trischlorisopropylphosphat, TCPP
2 Teile	siliconhaltiger Stabilisator
2 Teile	Katalysator 1 aminhaltiger PUR-Katalysator
1 Teil	Katalysator 2 aminhaltiger Treib-Katalysator

Treibmittel 1	n-Pentan
Treibmittel 2	Wasser
Treibmittel 3	wässrige Ameisensäure, 85%-ig

Isocyanat-Komponente (B-Komponente)

[0080] Isocyanat Lupranat M50, polymeres MDI (BASF AG), NCO-Gehalt 31 %, Viskosität 500 mPas bei 25 °C.

[0081] A-, B-Komponente und Treibmittel wurden in solchen Verhältnissen zur Reaktion gebracht das die Kennzahl im Bereich 130 lag und eine Rohdichte von 39 g/L erreicht wurde.

B) Zusammensetzung eines PIR-Systems

Polyol-Komponente (A-Komponente)

[0082]

66 Teile	Polyesterol 1	bestehend aus Phthalsäureanhydrid, Diethylenglycol und Ölsäure, Funktionalität 1,8, Hydroxylzahl 200 mg KOH/g
----------	---------------	---

EP 2 735 375 A1

(fortgesetzt)

	30 Teile	Flammschutzmittel 1	Trischlorisopropylphosphat, TCPP
	1,5 Teile	Stabilisator 1	siliconhaltiger Stabilisator
5	1,5 Teile	Katalysator 1	PIR-Katalysator, Salz einer Carbonsäure
	1 Teil	Katalysator 2	aminhaltiger PUR-Katalysator

10	Treibmittel 1	n-Pentan
	Treibmittel 2	Wasser
	Treibmittel 3	wässrige Ameisensäure, 85%-ig

Isocyanat-Komponente (B-Komponente)

- 15 [0083] Isocyanat Lupranat M50, polymeres MDI (BASF AG), NCO-Gehalt 31 %, Viskosität 500 mPas bei 25 °C.
- [0084] Die Polyol- und die Isocyanat-Komponente sowie das Treibmittel wurden in solchen Verhältnissen miteinander vermischt, dass die Kennzahl im Bereich 350 lag und eine Rohdichte von 43 g/L erreicht wurde.
- 20 [0085] Das Polyurethan- bzw. Polyisocyanurat-System a) wurde nacheinander mittels einer oszillierenden Gießharke und einer stehenden Gießharke, bestehend aus zwei gleich langen, in einer Reihe angeordneten Rohren c) aufgetragen.
- [0086] Die oszillierende Gießharke hatte die Dimensionen 25 cm x 1,5 cm, besaß 41 Löcher mit einem Durchmesser von 1,6 mm und einem Lochabstand von 5 mm und oszillierte mit einer Geschwindigkeit von 0,7 m/s über eine Strecke von 1,0 m.
- 25 [0087] Die stehende Harke hatte die Dimensionen 95 cm x 15 cm, besaß 24 Löcher mit einem Durchmesser von 2,8 mm und einem Lochabstand von 40 mm. Die Lochlängen der Öffnungen f) für jede der beiden Rohre c) stieg exponentiell vom Rand zur Mitte an, beginnend von 3 mm bis 19 mm.
- [0088] Die Auftragsleistung betrug bei beiden Harkensystemen 25.1 kg/min.
- [0089] Die metallische Deckschicht wurde nicht corona-behandelt. Das Doppelband hatte eine Breite von 1,2 m und wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 5,0 m/min vorangetrieben. Die Temperatur des Bleches betrug 37 °C, die des Doppelbandes wurde eingestellt auf 40 °C (PUR) bzw. 60°C (PIR). Die Sandwichelementstärke betrug 100 mm.
- 30 [0090] Nach Aushärtung des Systems wurden Prüfkörper der Abmessung 100x100x5 mm gesägt und die Haftung des Schaums zur Deckschicht nach DIN EN ISO 527-1 / DIN 53292 bestimmt.
- [0091] Die Häufigkeit von Oberflächendefekten wurde durch eine optische Methode quantitativ bestimmt. Dafür wurde in einem Abstand von einem Millimeter zur unteren Deckschicht, das heißt der Deckschicht, auf der die Polyurethan-Reaktionslösung im Doppelbandverfahren aufgetragen wurde, eine Ebene in eine Schaumprobe gelegt und überstehendes Material abgetrennt. Die so erhaltene Schaumoberfläche wurde in einem Öffnungswinkel von 5° beleuchtet und die Fläche des Schattenwurfs durch Oberflächendefekte ins Verhältnis mit der gesamten Oberfläche gesetzt. Dazu wurde die beleuchtete Schaumoberfläche fotografiert und die Schaumbilder anschließend binarisiert. Die integrierte Fläche der schwarzen Bereiche der Binärbilder wurde in Relation zu der Gesamtfläche der Bilder gesetzt und stellt somit ein Maß für die Häufigkeit von Oberflächendefekten dar. Des Weiteren erfolgte eine zusätzliche qualitative Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit der Schäume, wobei die Deckschicht von einer 1 m x 2 m großen Schaumprobe entfernt wurde und die Oberfläche optisch beurteilt wurde.
- 40 [0092] Die verschiedenen Versuche mit unterschiedlichen Hartschaumsystemen mit oszillierender sowie stehender Gießharke sind in Tabelle 1 gegenüber gestellt.

Tabelle 1. Versuchsparameter, und Ergebnisse. Beurteilt wird dabei die Gleichmäßigkeit des Auftrags über die Oberfläche der Deckschicht.

Vers.-Nr.	Schaumsystem	Harkensystem	Druckfestigkeit [N/mm ²]	Druck-E-Modul [N/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Zug-E-Modul [N/mm ²]	Auftragsbild	Lunkeranzahl /OF-Störung
1 (V)	PUR	oszill.	0,14	2,7	0,10	4,1	Riefenmuster	10 %
2	PUR	stehend	0,18	3,4	0,14	4,5	Eben und musterfrei	2 %
3 (V)	PIR	oszill.	0,13	3,1	0,10	3,9	Riefenmuster	12 %
4	PIR	stehend	0,18	4,2	0,17	5,5	Eben und musterfrei	1 %
V - Vergleichsbeispiel								

[0093] Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass die Häufigkeit der Ausbildung von Oberflächendefekten an der Grenzfläche zu metallischen Deckschichten durch den Einsatz der erfindungsgemäßen stehenden Gießharke im Vergleich zum Stand der Technik deutlich verringert und die mechanischen Eigenschaften des Schaums sowie die Haftung zwischen Hartschaum und Deckschicht verbessert wird.

Patentansprüche

1. Verwendung von Rohren c) für den Auftrag von flüssigen Ausgangsmaterialien für Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) auf eine sich kontinuierlich bewegende Deckschicht b) bei der Herstellung von Verbundkörpern, wobei die Rohre Öffnungen f) mit einem Durchmesser und einer Länge aufweisen, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Länge der Öffnungen f) über die Länge der Rohre c) unterschiedlich ist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Rohre beim Auftrag feststehend sind und parallel zur Deckschichtenebene angeordnet sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens zwei feststehende Rohre c) verwendet werden, die nebeneinander und parallel zur Deckschichtenebene sowie rechtwinklig zur Bewegungsrichtung der Deckschicht b) so angeordnet sind, dass sie eine gerade Linie bilden.
4. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens zwei Rohre c) verwendet werden, die nebeneinander und parallel zur Deckschichtenebene so angeordnet sind, dass sie keine gerade Linie bilden.
5. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Innendurchmesser des mit Öffnungen f) versehenen Rohres c) 0,2 bis 5 cm beträgt.
6. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Rohr so ausgestaltet ist, dass die Variation der Länge der Öffnungen f) bei Verwendung von mehreren Rohren c) bei allen Rohren c) gleich ausgestaltet ist.
7. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zuführung des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) in der Mitte eines jeden mit Öffnungen f) versehenen Rohres c) erfolgt.
8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der Länge der Öffnungen f) zwischen dem Ort der Zuführung und dem Ende des Rohres c) für jedes Rohr zwischen 1,1 und 20 ist.
9. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Durchmesser der Öffnungen f) 0,5 bis 10 mm beträgt.
10. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abstand der Öffnungen f) voneinander 5 bis 200 mm beträgt.
11. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Durchmesser der Öffnungen f) über die gesamte Länge des Rohres c) gleich ist.
12. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Abstand zwischen den Öffnungen f) über die gesamte Länge des Rohres c) gleich ist.
13. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anzahl der Öffnungen (f) des Rohres c) gerade ist.
14. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** jedes der mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) mit genau einer Zuführung d) verbunden ist.
15. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** jedes der mit Öffnungen f) versehenen Rohre c) mit einer Mischeinrichtung für die Mischung der Komponenten des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaumstoff auf Isocyanatbasis a) verbunden ist.
16. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Länge der Öffnungen von der Mitte der Rohre c)

EP 2 735 375 A1

zu deren Enden hin abnimmt, wobei die Zuführung des flüssigen Ausgangsmaterials für den Hartschaum auf Iso-
cyanatbasis a) in der Mitte der Rohre c) erfolgt.

5

10

15

20

25

30

35

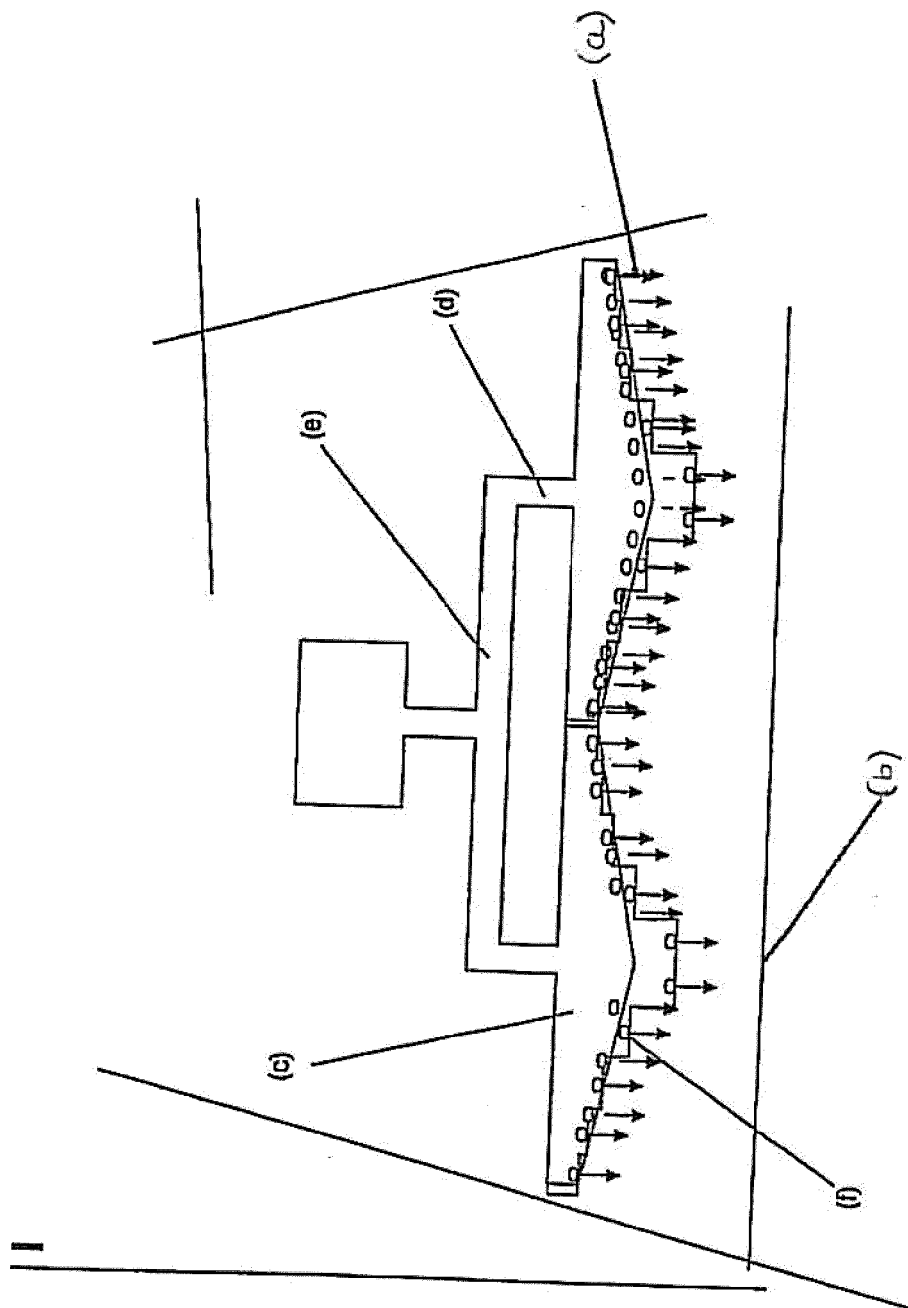
40

45

50

55

Figur 1





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 15 2154

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 2006 142125 A (SUMIKA BAYER URETHANE KK) 8. Juni 2006 (2006-06-08)	1,5,8-15	INV.
Y	* Absätze [0001], [0011] - [0017],	2-4,7,16	B05C5/02
A	[0021] - [0024], [0027], [0028]; Abbildungen 1,2 *	6	B29C44/46
	-----		B29C31/04
Y	EP 0 770 466 A (FOAMING TECHN CARDIO BV [NL]) 2. Mai 1997 (1997-05-02)	2,7,16	B29C47/14
A	* Seite 2, Zeilen 11-14 *	6	B29C47/70
	* Seite 3, Zeilen 18-51 *		ADD.
	* Seite 4, Zeile 27 - Seite 5, Zeile 16 *		C09D175/08
	* Tabelle 1 *		
	* Seite 6, Zeilen 51-54 *		
	* Seite 7, Zeilen 2-7; Abbildungen 1,2,7 *		

Y	US 2 098 523 A (SIMNING ROY B) 9. November 1937 (1937-11-09)	3	
	* Seite 4, Spalte 1, Zeile 43 - Seite 4, Spalte 2, Zeile 20; Abbildung 3 *		

Y	US 3 431 889 A (FRAATZ ROBERT E) 11. März 1969 (1969-03-11)	4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
	* Abbildung 1 *		B29C
	-----		B05C
Y	US 2005/222289 A1 (MILLER EDWARD A [US]) 6. Oktober 2005 (2005-10-06)	2,3	B29K
	* Absätze [0018], [0019], [0048], [0051], [0052]; Abbildungen 3,4 *		C08J

A	WO 00/69571 A1 (FABER CASTELL A W [DE]; BECK UDO [DE]; LUGERT GERHARD [DE]; BOCH ROLAN) 23. November 2000 (2000-11-23)	1-16	
	* Seite 1, Zeilen 21-23 *		
	* Seite 2, Zeilen 7-23; Abbildungen 1,3 *		

A	DE 42 25 618 A1 (ELASTOGRAN GMBH [DE]) 17. Februar 1994 (1994-02-17)	1-16	
	* Spalte 1, Zeile 23 - Spalte 2, Zeile 6 *		
	* Anspruch 1; Abbildung 2 *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		22. April 2014	
		Prüfer	
		Molenaar, David	
KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 14 15 2154

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-04-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2006142125 A	08-06-2006	JP 4745645 B2	10-08-2011
		JP 2006142125 A	08-06-2006

EP 0770466 A	02-05-1997	AT 152956 T	15-05-1997
		AU 676913 B2	27-03-1997
		CA 2127475 A1	15-01-1995
		CN 1103353 A	07-06-1995
		DE 9411804 U1	15-09-1994
		DE 69403170 D1	19-06-1997
		DE 69403170 T2	21-08-1997
		DK 0645226 T3	15-12-1997
		EP 0645226 A2	29-03-1995
		EP 0770466 A2	02-05-1997
		ES 2102734 T3	01-08-1997
		FI 943215 A	15-01-1995
		GR 3024369 T3	28-11-1997
		JP H07164454 A	27-06-1995
		NO 942522 A	16-01-1995
		PL 304196 A1	23-01-1995
		US RE37012 E1	09-01-2001

US 2098523 A	09-11-1937	KEINE	

US 3431889 A	11-03-1969	KEINE	

US 2005222289 A1	06-10-2005	CA 2503238 A1	05-10-2005
		MX PA05003481 A	24-01-2006
		US 2005222289 A1	06-10-2005

WO 0069571 A1	23-11-2000	KEINE	

DE 4225618 A1	17-02-1994	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19741523 [0007]
- WO 2006029786 A [0037]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Polyurethane. Kunststoffhandbuch. Carl-Hanser-Verlag, 1966, vol. 7 [0069]
- KUNSTSTOFFHANDBUCH. 1983 [0069]
- KUNSTSTOFFHANDBUCH. 1993 [0069]